



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**  
⑩ **DE 43 29 395 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 29 395.8  
㉑ Anmeldetag: 1. 9. 93  
㉒ Offenlegungstag: 2. 3. 95

⑤1 Int. Cl. 4:  
**C 08 K 3/00**  
C 08 L 59/00  
C 08 L 87/00  
C 08 L 87/03  
C 08 L 81/02  
C 08 L 23/12  
B 29 C 71/04  
B 44 C 1/18  
B 44 C 1/22  
// (C08K 3/00,3:04,  
3:32,13:02)B44F 1/08

DE 43 29 395 A 1

㉗ Anmelder:  
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

㉘ Erfinder:  
Kurz, Klaus, Dr., 65719 Hofheim, DE

⑤4 Farbige Laserbeschriftung pigmentierter Kunststoff-Formmassen

⑤7 Eine Kunststoff-Formmasse besteht aus (a) mindestens einem organischen thermoplastischen Polymer, (b) mindestens einem mineralischen Schwarzpigment und (c) einem weiteren Farbmittel, das ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder ein polymerlöslicher Farbstoff ist, und gegebenenfalls (d) weiteren Zusatzstoffen. Verwendet wird diese Formmasse zur Herstellung von geformten Gegenständen, die mit Hilfe von Laser-Strahlung mit farbigen Zeichen versehen werden. Bei dem Verfahren zur Herstellung eines solchen Formkörpers wird die genannte Formmasse eingesetzt und der erhaltene Formkörper einer Laser-Strahlung mit einer Hauptwellenlänge von 1064 nm oder von 532 nm ausgesetzt.

DE 43 29 395 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Kunststoff-Formmasse, die im wesentlichen aus mindestens einem organischen Polymer, mindestens einem kohlenstoffhaltigen Schwarzpigment und mindestens einem weiteren Farbmittel besteht, sowie die Verwendung einer solchen Kunststoff-Formmasse als Ausgangsmaterial für die Herstellung von geformten Gegenständen, die mit Hilfe von Laser-Strahlung bevorzugt mit farbigen Zeichen versehen werden können.

Es ist bekannt, Kunststoff-Oberflächen mittels Laser-Strahlung zu beschriften, wobei vorzugsweise ein Nd:YAG-Laser (Wellenlänge: 1064 nm) oder ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Wellenlänge: 532 nm) Verwendung findet. Dabei ist eine gezielt einstellbare Farbänderung nicht flexibel realisierbar: Im allgemeinen sind nur helle Schriften auf dunklem Hintergrund oder dunkle Schriften auf hellem Hintergrund möglich. So wird beispielsweise ein Schwarz-Weiß-Kontrast in Polyacetal, dem als Füllstoff Ruß oder Graphit, vorzugsweise in einer Konzentration von 0,08 bis 0,125%, beigelegt wird, mit einem Laser-Strahl erzeugt. Der Kunststoff/Ruß- bzw. Graphit-Mischung kann noch in optischer Aufheller beigelegt sein, der durch die Laser-Einwirkung nicht zerstört wird (EP-B-53 256).

Ferner sind Verfahren zur Beschriftung von hochmolekularem Material bekannt, das mindestens einen strahlungsempfindlichen, eine Verfärbung verursachenden Zusatzstoff enthält, wobei man als Energiestrahlung Laser-Licht, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren und/oder nahen IR-Bereich liegt, und als Zusatzstoff mindestens ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder einen polymerlöslichen Farbstoff verwendet. Das hochmolekulare Material ist vor allem ein vollsynthetischer organischer Thermoplast, d. h. ein Kunststoff, der durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition hergestellt worden ist, z. B. Polyolefin, Polyester, Polyamid, Polyether und Polyacetal, oder auch ein Gemisch solcher Kunststoffe. Beispiele von anorganischen Pigmenten sind Weißpigmente, Metalloxide, Metallsulfide sowie Ruß und Graphit, wobei die metallhaltigen Pigmente bevorzugt sind. Die Menge des Zusatzstoffes beträgt 0,001 bis 10 Gew.-% (bezogen auf das hochmolekulare Material). Als Strahlungsquelle dienen gepulste Laser, z. B. Festkörper-Puls-Laser, mit Puls modifizierte Dauerstrich-Laser, Metaldampf-Laser und Halbleiter-Laser (EP-A 190 997).

Ebenfalls bekannt ist ein Verfahren zur Laser-Beschriftung von hochmolekularem organischem Material in Form von Gegenständen, Folien und Filmen, wonach das Material, das mindestens einen strahlungsempfindlichen ausbleichbaren Zusatzstoff und mindestens eine weniger strahlungsempfindliche nicht ausbleichende Verbindung enthält, einem Laser-Strahl ausgesetzt ist; dabei wird gepulstes Laser-Licht verwendet, dessen Wellenlänge im nahen UV- und/oder sichtbaren Bereich liegt, als ausbleichbarer Zusatzstoff wird mindestens ein Azo- und/oder Indanthronpigment eingesetzt, und als nicht ausbleichende Verbindung dient mindestens ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder ein polymerlöslicher Farbstoff. Das gepulste Laser-Licht wird hier insbesondere mit einem gepulsten oder pulsmodifizierten, frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser oder einem Metaldampf-Laser oder einem Excimer-Laser erzeugt (EP-A 327 508).

Nach den bekannten Verfahren können aber keine

farbigen Markierungen auf dunklem Untergrund hergestellt werden. Aufgabe der Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu umgehen.

Die Erfindung betrifft eine Kunststoff-Formmasse, die im wesentlichen aus (a) mindestens einem organischen, thermoplastischen Polymer, (b) mindestens einem mineralischen Schwarzpigment und (c) mindestens einem weiteren Farbmittel, welches ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder ein polymerlöslicher Farbstoff ist, besteht und (d) die Formmasse zusätzlich gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthält.

Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der vorstehend beschriebenen Kunststoff-Formmasse als Material zur Herstellung von geformten Gegenständen, die mit Hilfe von Laser-Strahlung mit farbigen Zeichen versehen werden können.

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines mit farbigen Zeichen versehenen Formkörpers durch die Einwirkung von Laser-Strahlung auf einen Gegenstand, der aus einer Kunststoff-Formmasse hergestellt wurde. Bei diesen Verfahren verwendet man eine Kunststoff-Formmasse, die zusammengesetzt ist aus

- (a) einem thermoplastischen Polymer,
- (b) einem mineralischen Schwarzpigment,
- (c) einem weiteren Farbmittel aus der Reihe der anorganischen und/oder organischen Pigmente und/oder einen polymerlöslichen Farbstoff und
- (d) gegebenenfalls weiteren Zusatzstoffen,

und setzt den Formkörper einer Laser-Strahlung mit einer Hauptwellenlänge von 1064 nm oder von 532 nm aus.

Es hat sich herausgestellt, daß unter Einsatz der mineralischen Schwarzpigmente besonders klare farbige Zeichen auf dunklem Hintergrund erreichbar sind.

Das Polymer (a), das gemäß der Erfindung verwendet wird, ist ein thermoplastisches Polymer, zum Beispiel Polyester (Polyethylenterephthalat und Polybutylenterephthalat), Polyamid, Polyvinylchlorid, Polyarylat, Polyarylsulfid, wie Polyphenylsulfid sowie Polyaryletherketon, ferner vorzugsweise Polyolefine, die gegebenenfalls Fluoratome enthalten, z. B. Polyethylen, Polypropylen und Polytetrafluorethylen, und Polymere mit Amid- oder Acetalgruppen in der Hauptkette; insbesondere aber Polyacetale, d. h. Oxymethylen-Homopolymere und Oxymethylen-Copolymere, die bevorzugt Oxymethylen-Einheiten als Cobausteine enthalten. An Stelle eines einzelnen Polymers ist auch ein Gemisch verschiedener Polymere verwendbar.

Das Pigment (b) ist ein mineralisches Schwarzpigment mit elementarem Kohlenstoff, das unter den Bezeichnungen Knochenkohle, Knochenschwarz oder Elfenbeinschwarz bekannt ist. Besonders bevorzugt ist die Verwendung eines mineralischen Schwarzpigmentes, das 70 bis 90 Gew.-% Calciumphosphat und 10 bis 30 Gew.-% Kohlenstoff, vorzugsweise 75 bis 85 Gew.-% Calciumphosphat und 15 bis 25 Gew.-% Kohlenstoff enthält. Der Anteil des Schwarzpigments in der Kunststoff-Formmasse beträgt 0,001 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 8 Gew.-%, insbesondere 0,2 bis 5 Gew.-%.

Die Dichte des Schwarzpigments liegt im Bereich von 2,3 bis 2,8 g/cm<sup>3</sup>, vorzugsweise von 2,4 bis 2,6 g/cm<sup>3</sup>. Besonders geeignet ist ein Schwarzpigment mit einem Teilchendurchmesser  $v_n$  1 bis 50 µm, vorzugsweise von 2 bis 25 µm.

Das Farbmittel (c) ist ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder ein polymerlöslicher Farbstoff. Dabei sind als Farbmittel solche zu verwenden, die für die spezielle Kunststoff-Formmasse üblich und — bezüglich der sonstigen Gebrauchseigenschaften der Farbmittel (z. B. Migrationsverhalten, Lichtechtheit, thermische Stabilität) — geeignet sind. Diese sind in der Broschüre "Farbmittel von Hoechst für die Kunststoff-industrie" (Ausgabe 1993, Hoechst AG, Frankfurt am Main) beschrieben. Geeignete Farbmittel bei Verwendung einer Polyacetal-Formmasse sind z. B. Ultramarinblau, Chromätanat, Manganviolett, Kupferphthalocyanin, Eisenoxid sowie Chinacridon- und Benzimidazol-Farbstoffe.

Je nach Verwendungszweck können der Formmasse noch weitere Stoffe zugefügt werden, beispielsweise Füllstoffe wie Kreide, Glimmer, Talkum, Feldspat, Wollastonit, Aluminiumsilikat, ferner Antioxidantien, Lichtschutzmittel, Flammenschutzmittel, Hitzestabilisatoren, Verstärkungsmittel, wie Glasfasern, oder Verarbeitungshilfsmittel, welche bei der Verarbeitung von Kunststoffen üblich sind.

Die Herstellung der Formmasse gemäß der Erfindung kann nach den üblichen Verfahren erfolgen. So wird z. B. die Schwarzpigmentkomponente (b) und die Farbmittelkomponente (c) dem Kunststoffmaterial unter Verwendung von Extrudern, Misch- oder Mahlapparaten zugemischt. Die erhaltene Mischung wird dann nach an sich bekannten Verfahren wie Pressen, Gießen, Kalandrieren, Extrudieren oder durch Spritzguß in die gewünschte endgültige Form gebracht. Die Beschriftung mit dem Laser erfolgt derart, daß der Probekörper in den Strahlengang eines gepulsten Lasers, z. B. eines Nd:YAG-Lasers oder frequenzverdoppelten Nd:YAG-Lasers gebracht wird. Die Verwendung der Kunststoff-Formmasse gemäß der Erfindung kann auf solchen Gebieten erfolgen, wo bisher übliche Druckverfahren zur Beschriftung eingesetzt wurden. So kann das Verfahren zur Beschriftung bzw. Markierung von Formkörpern aus thermoplastischem Material in der Elektronik- und Kraftfahrzeugindustrie Anwendung finden, z. B. zur Kennzeichnung von Tastaturen, Gehäusen und Einzelteilen. Diese Gegenstände können mit Hilfe von Laser-Strahlung problemlos mit Zeichen versehen werden.

#### Beispiele

1) In einem handelsüblichen Extruder (ZSK 28, Firma Werner und Pfleiderer, Stuttgart, Bundesrepublik Deutschland) wurde ein homogenes Gemisch aus (a) 99 Gew.-Teilen eines handelsüblichen Polyacetals (Copolymer aus 98 Gew.-% Oxymethyleneinheiten und 2 Gew.-% Oxyethyleneinheiten mit einem Schmelzindex  $MFI_{190/2,16}$  von 9 g/10 min nach DIN 53 735 und einem Kristallitschmelzbereich von 164 bis 167°C), (b) 1 Gew.-Teil eines handelsüblichen mineralischen Schwarzpigmentes (C. I. Pigment Black 9) und (c) 0,2 Gew.-Teilen eines anorganischen Rotpigmentes (C. I. Pigment Red 209) hergestellt. Das Schwarzpigment (Knochenkohle) bestand zu 83 Gew.-% aus Calciumphosphat und 17 Gew.-% aus Kohlenstoff; seine Dichte betrug 25 g/cm<sup>3</sup> und seine Schüttdichte 350 g/cm<sup>3</sup>, der Teilchendurchmesser lag im Bereich 2 bis 20 µm.

Aus der erhaltenen Formmasse wurden durch Spritzgießen plattenförmige Probekörper hergestellt (120 mm × 80 mm × 2 mm). Die Probekörper wurden der Strahlung eines Nd:YAG-Lasers ausgesetzt;

a) die Pulsfrequenz betrug 15 kHz bei einer Laserleistung von ca. 20 Watt.

b) das Beschriftungsfeld des YAG-Lasers hatte einen Durchmesser von 150 mm bei einem freien Arbeitsabstand von 180 mm.

Während der Strahlungsdauer wurde der Laser-Strahl derart bewegt, daß auf den Probekörpern Schriftzeichen entstanden. Es entstand eine klare rote Schrift auf dunklem Hintergrund.

2) Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei an Stelle des anorganischen Rotpigmentes ein anorganisches Gelbpigment (C. I. Pigment Yellow 180) verwendet wurde.

Mittels der Laser-Strahlung entstand eine klare gelbe Schrift auf dunklem Hintergrund.

3) Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei anstelle des anorganischen Rotpigmentes ein anorganisches Grünpigment (C. I. Pigment Green 7) verwendet wurde. Mittels der Laser-Strahlung entstand eine klare grüne Schrift auf dunklem Hintergrund.

4) Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei anstelle von 1 Gew.-Teil des mineralischen Schwarzpigmentes 2 Gew.-Teile und anstelle von 0,2 Gew.-Teilen des anorganischen Rotpigmentes 0,4 Gew.-Teile verwendet wurden.

Mittels der Laser-Strahlung entstand eine klare rote Schrift auf dunklem Grund.

5) Beispiel 1 wiederholt, wobei anstelle des Polyacetals ein Polybutylenterephthalat ( $MVI_{250}^{1/2}$  kg/25 cm<sup>3</sup>/10 min (DIN 53 735), Kristallitschmelzpunkt 220—225°C (ASTM D 2133)) als Kunststoff verwendet wurde.

Mittels der Laser-Strahlung entstand eine klare rote Schrift auf dunklem Hintergrund.

6) Beispiel 1 wiederholt, wobei anstelle des Nd:YAG-Lasers der Wellenlänge 1064 nm ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser der Wellenlänge 532 nm verwendet wurde.

Mittels der Laser-Strahlung entstand eine klare rote Schrift auf dunklem Hintergrund.

#### Patentansprüche

1. Kunststoff-Formmasse, dadurch gekennzeichnet, daß sie (a) aus mindestens einem organischen thermoplastischen Polymer, (b) mindestens einem mineralischen Schwarzpigment und (c) mindestens einem weiteren Farbmittel, das ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder ein polymerlöslicher Farbstoff ist, besteht.

2. Kunststoff-Formmasse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Polymer (a) Polyacetal, Polyester, verstärktes Polypropylen, Polyphenylensulfid oder ein flüssigkristalliner Copolyester ist.

3. Kunststoff-Formmasse nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Polymer (a) ein Polyoxymethylen ist, vorzugsweise ein Oxymethylencopolymer.

4. Kunststoff-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Pigments (b) 0,001 bis 10 Gew.-% (bezogen auf die Kunststoff-Formmasse) beträgt. 5
5. Kunststoff-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment (b) 70 bis 90 Gew.-% Calciumphosphat und 30 bis 10 Gew.-% Kohlenstoff enthält. 10
6. Kunststoff-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchendurchmesser des Pigments (b) im Bereich von 1 bis 50 µm liegt.
7. Kunststoff-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Pigment (b) im Gemisch mit einem Färbemittel (c), einem anorganischen und/oder organischen und/oder polymerlöslichen Farbstoff, vorliegt. 15 20
8. Kunststoff-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Färbemittels (c) 0,001 bis 10 Gew.-% beträgt.
9. Verwendung der Kunststoff-Formmasse gemäß Anspruch 1 als Material zur Herstellung von geformten Gegenständen, die mit Hilfe von Laserstrahlung mit farbigen Zeichen versehen werden. 25
10. Verfahren zur Herstellung eines mit farbigen Zeichen versehenen Formkörpers aus einer Kunststoff-Formmasse durch Einwirkung von Laserstrahlung, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Kunststoff-Formmasse einsetzt, die zusammengesetzt ist aus (a) mindestens einem organischen thermoplastischen Polymer, (b) mindestens einem mineralischen Schwarzpigment und (c) einem Färbemittel, das ein anorganisches und/oder organisches Pigment und/oder polymerlöslicher Farbstoff, ist, und den Formkörper einer Laser-Strahlung mit einer Hauptwellenlänge von 1064 nm oder von 532 nm aussetzt. 30 35 40
11. Kunststoff-Formmasse nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder Verfahren zur Herstellung nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Formmasse gegebenenfalls (d) weitere Zusatzstoffe enthält. 45

50

55

60

65